

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-245947

(43)Date of publication of application : 13.10.1988

(51)Int.Cl.

H01L 23/30  
C08G 59/18  
C08G 59/18  
C08G 59/62  
C08K 3/12  
C08K 5/49  
C08L 63/00

(21)Application number : 62-080642

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1987

(72)Inventor : NAKAO MINORU  
KITAMURA FUJIO  
SUZUKI HIDETO

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of a semiconductor device at the time of allowing it to stand for at a high temperature by sealing a semiconductor element with epoxy resin composition which contains epoxy resin, phenol resin, third phosphine compound, and hydrate oxide of transition metal having 3W5 of atomic valence.

CONSTITUTION: Epoxy resin composition is produced by mixing epoxy resin, phenol resin, third phosphine compound and hydrate oxide of transition metal having 3W5 of atomic valence. Then, a semiconductor element is sealed with the composition. When organic phosphorus of third phosphine compound and the hydrate oxide of transition metal having specific atomic valence are combined, flame resistance is imparted to the resin, and even if it is allowed to stand for a long period in a high temperature atmosphere, the production of an alloy due to the generation of hydrogen bromide does not occur to enhance the heat resistance reliability to high temperature left. Thus, this device can be preferably used for the utility of leaving it at high temperature like an outdoor equipment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭63-245947

(43) 公開日 昭和63年(1988)10月13日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/30	R			
C 0 8 G 59/18	N K U A			
C 0 8 G 59/18	N L B B			
			H 0 1 L 23/30 R	
			C 0 8 G 59/18 N K U A	
審査請求 有			(全6頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願昭62-80642

(22) 出願日 昭和62年(1987)3月31日

(71) 出願人 000000396

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 中尾 稔

茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業  
株式会社内

(72) 発明者 北村 富士夫

茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業  
株式会社内

(72) 発明者 鈴木 秀人

茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業  
株式会社内

(74) 代理人 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 半導体装置

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

## 【特許請求の範囲】

(1) 下記の(A)～(D)成分を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

- (A) エポキシ樹脂。
  - (B) フェノール樹脂。
  - (C) 第三ホスフィン系化合物。
  - (D) 原子価3～5の遷移金属の含水酸化物。
- (2) 原子価3～5の遷移金属が、3b、Bi。

Zrまたは、Iである特許請求の範囲第1項記載の半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、高温雰囲気中においても優れた信頼性を保持する半導体装置に関するものである。

## 〔従来の技術〕

トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、一最にエポキシ樹脂組成物を用いて封止され半導体装置化されている。上記エポキシ樹脂は、その電気特性、耐湿性、接着性等が良好であることから、半導体装置の封止に用いられており良好な成績を収めている。しかしながら、近年、自動車等の、多くの屋外使用機器においても半導体装置が大量に使用されるにしたがって、今まで以上の耐熱性、特に従来では問題にならなかった高温での保存信頼性が、多くの半導体装置に要求されるようになってきた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

このような耐熱性の向上のためには、従来から、封正に用いるエポキシ樹脂の難燃性を高めることによって行っている。すなわち、臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンとを組み合わせることでエポキシ樹脂組成物中に配合することにより、エポキシ樹脂組成物硬化体の難燃性を高め、それによって封止樹脂の耐熱性の向上を図っている。・上記臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンとの組み合わせは、難燃性の点では良好な結果を示す。ところが、高温における保存安定性の点では問題が生じる。

すなわち、高温状態においては、臭素化エポキシ樹脂の熱分解により臭化水素が発生し、この臭化水素が半導体素子の金線とアルミパッドの接合部とに反応して合金の生成を促し、これによって電気抵抗値の増加を招き、導通不良をもたらす。このように、従来の半導体装置では、難燃性の点においては問題はないが、高温状態における放置、特に長期間の放置では信頼性の点に問題がある。

この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高温雰囲気中に長期間放置しても優れた信頼性を保持する半導体装置の提供をその目的とする。

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的を達成するため、この発明の半導体装置は、下記の(A)～(D)成分を含有するエポキシ樹脂組成

物を用いて半導体素子を封止するという構成をとる。

- (A) エポキシ樹脂。
- (B) フェノール樹脂。
- (C) 第三ホスフィン系化合物。
- (D) 原子価3～5の遷移金属の含水酸化物。

すなわち、本発明者らは、高温雰囲気中に長期間放置しても優れた信頼性を保持する半導体装置を得るために一連の研究を重ねた結果、第三ホスフィン系化合物である有機リン化合物と、特定の原子価を有する遷移金属の含水酸化物とを組み合わせると、樹脂に難燃性を付与させると同時に、高温雰囲気中に長期間放置しても、従来の難燃化剤のような臭化水素の発生による合金生成が生じず、高温放置における優れた信頼性が得られるようになることを見だしこの発明に到達した。

この発明の半導体装置は、エポキシ樹脂(A成分)と、フェノール樹脂(B成分)と、第三ホスフィン系化合物(C成分)と、原子価3～5の遷移金属の含水酸化物(D成分)とを用いて得られるものであって、通常、粉末状もしくはそれを打錠したタブレット状になっている。上記エポキシ樹脂組成物のA成分となるエポキシ樹脂は、特に制限するものではなく、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、タレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型工、1シ樹脂等、従来より用いられている各種のエポキシ樹脂があげられる。これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし併用してもよい。

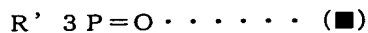
上記エポキシ樹脂の中でも好適なエポキシ樹脂としては、エポキシ当量1170～300のノボラック型エポキシ樹脂であり、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、タレゾールノボラック型エポキシ樹脂等があげられる。これらのエポキシ樹脂における塩素イオンの含有量は10ppm以下、加水分解性塩素の含有量は0.1重量% (以下「%」と略す) 以下に設定することが好ましい。

塩素の含有量が上記の範囲を外れると、腐食による素子の不良が発生しやすくなる傾向がみられるからである。なお、ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂は、前述のように熱分解によりハロゲン化水素を発生するために好ましくない。

上記B成分のフェノール樹脂は、上記エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであり、フェノールノボラック樹脂、タレゾールノボラック樹脂等が好適に用いられる。これらのフェノール樹脂は、軟化点が50～110℃、水酸基当量が70～150であることが好ましい。

上記フェノール樹脂とエポキシ樹脂との相互の使用割合は、エポキシ樹脂のエポキシ当量との関係から適宜に選択されるが、エポキシ基に対するフェノール性水酸基の当量比が0.5～1.5の範囲内になるよう設定することが好ましい。当量比が上記の範囲を外れると、得られるエポキシ樹脂組成物硬化体の耐熱性が低下する傾向がみられるからである。

上記C成分の第三ホスフィン系化合物は、下記の一般式  
(I) または (n) で示される有機リン化合物である。



このような第三ホスフィン系化合物は特に制限するものではなく、上記一般式 (1) または (II) で表される市販の有機ホスフィン化合物または有機ホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキサイド等があげられる。これらの有機リン化合物は単独で用いてもよいし併用してもよい。このようなC成分の配合量は、エポキシ樹脂組成物の樹脂成分中において、C成分が0.5～10%の範囲内になるよう設定することが好ましい、すなわち、配合量が0.5%を下回ると、得られるエポキシ樹脂組成物の難燃性が低下する傾向がみられ、逆に、10%を上回ると、耐湿性が低下する傾向がみられるからである。

また、上記A～C成分とともに用いられるD成分は、原子価3～5の遷移金属の含水酸化物である。原子価3～5の遷移金属としては、Sb、Bi、Zn、Al等があげられる。そして、このような遷移金属の含水酸化物の代表例としては、含水五酸化アンチモン、含水酸化ジルコン、含水酸化ビスマス、含水酸化アルミニウムがあげられる。

これらの酸化物は、単独で用いてもよいし併用しても差し支えない。このような成分の配合量は、エポキシ樹脂組成物の樹脂成分中において、D成分が1～10%の範囲内に入るように設定することが好ましい。すなわち、配合量が1%を下回る場合には、エポキシ樹脂組成物の難燃性が低下する傾向がみられ、逆に10%を上回ると、耐湿性の低下現象がみられるからである。

この発明に用いられるエポキシ樹脂組成物には、上記A～D成分以外にも、必要に応じて従来より用いられているその他の添加剤が含有される。

上記その他の添加剤としては、例えば、硬化促進剤、離型剤、着色剤、充填剤、シランカップリング剤等があげられる。

上記硬化促進剤としては、従来から用いられている各種の硬化促進剤が用いられ、単独であるいは併合して用いられる。この種の硬化促進剤としては、下記の三級アミン、四級アンモニウム塩。

イミダゾール類等が好適な例としてあげられる。

三級アミン

トリエタノールアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ジメチルピペラジン、ジアザビスクロウンデセン、トリスジメチルアミノメチルフェノール四級アンモニウム塩

ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド。

ベンジルジメチルテトラブチルアンモニウムクロライドイミダゾール類

2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール  
この外にも、上記の有機リン化合物の一部を硬化促進剤として用いてもよい。

上記離型剤としては、従来公知のステアリン酸、パルチミン酸等の長鎖のカルボン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の長鎖カルボン酸の金属塩、カルナバワックス、モンタンワックス等のワックス類を用いることができる。

上記充填剤としては特に制限するものではなく、一般に用いられている石英ガラス、タルク、シリカ、アルミナ等の粉末が適宜に使用される。充填剤の配合量は樹脂成分の総量に対し重量比で1.5～4倍程度が好ましい。4倍以上のときは樹脂の流動性が悪く、1.5倍以下のときは樹脂の成形性が悪くなる。

この発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、上記A～D成分ならびに上記その他の添加剤を適宜配合して、この混合物をミキシングロール機等の混練機にかけ加熱状態で混練して熔融混合し、これを室温に冷却したのち公知の手段により粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程により目的とするエポキシ樹脂を得ることができる。このエポキシ樹脂組成物は、高温放置時においてハロゲン化水素ガスを殆ど発生せず、半導体素子に対する影響が極めて少ない。

このようなエポキシ樹脂組成物を用いての半導体素子の封止は特に制限するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知のモールド方法により行うことができる。

このようにして得られる半導体装置は、上記エポキシ樹脂組成物の熱分解により発生するハロゲン化水素ガスが極めて少ないために、高温放置時における耐熱信頼性が高い。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明の半導体装置は、第三ホスフィン系化合物 (C成分) と、原子価3～5の遷移金属の含水酸化物 (D成分) とを含む特殊なエポキシ樹脂組成物を用いて封止されており、その封止樹脂が上記C成分およびD成分の作用によって難燃性に富んでいるだけでなく、高温雰囲気中に長期間放置しても従来の難燃化剤のようにハロゲン化水素ガスを殆ど発生しないため、高温放置時における優れた信頼性を有している。したがって、自動車等の多くの屋外使用機器のように、高温雰囲気に長時間さらされるような用途にも好適に使用することができるようになる。

つぎに、実施例について従来例と併せて説明する。

〔実施例1～10〕

エポキシ樹脂として後記の第1表に示すクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (実施例1～5) およびフェノー

ルノボラック型エポキシ樹脂（実施例6～10）を準備すると同時に、フェノール樹脂として後記の第1表に示すフェノールノボラック樹脂（実施例1～5）およびタレゾールノボラック樹脂（実施例6～10）を準備した。また、第三ホスフィン系化合物としてポリフェニルホスフィンオキサイドおよびメチルジフェニルホスフィンを準備し、さらに含水金属酸化物として含水五酸化アンチモンおよび含水酸化ジルコンを準備した。また、硬化促進剤としては2-メチルイミダゾールを、充填剤としてはシリカ粉末を、その他の添加剤としてはステアリン酸（A I型剤）。 10

カーボンブラック（着色剤）、シランカップリング剤を準備した。

つぎに、上記の原料を後記の第1表に示すような割合で配合し、ミキシングロール機に掛はて混練したのち冷却粉碎し、目的とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を得た。

#### 〔従来例〕

上記実施例で用いた原料のほか、従来からエポキシ樹脂の難燃化剤として用いられている臭素化エポキシ樹脂（エポキシ当量285の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂）と、難燃助剤として用いられている無水酸化アンチモンを用い、第1表の原料配合G' - 従い実施例と同様な工程を経てエポキシ樹脂組成物を製造した。 20

（以下余白）

上記のようにして得られた粉末状エポキシ樹脂組成物の硬化物特性を調べ第2表に示した。

（以下余白）

なお、上記第2表において、スパイラルフローはEMMI-66、ゲルタイムはJIS-5966に準拠して測定した。熱膨張係数、ガラス転移温度はTMA（理学電機社製）にて測定した。曲げ弾性率9曲げ強度はテンシロン万能試験機（東洋ボールドウィン社製）で測定した。体積抵抗値はJIS-6911に準拠して測定した。また、高温状態における素子不良の測定は、半導体素子を樹脂封止して半導体装置を組み立て、全量20個を高温にさらし、導通不良になる個数を求めて評価した。さらに、樹脂組成物より発生するハロゲン化水素の量の測定は、サンプルI gを高温状態にて保存し発生した気体をガスクロマトグラフィーにて測定することにより行った。難燃性は、UL-94に準拠して測定し、1/8インチ（1/20 cm）および1/16インチ（1/40（IJ）の試料について評価した。 30 40

第2表の結果から、実施例高は難燃剤にハロゲン化樹脂を用いていないためハロゲン化水素の発生が殆どなく、このため高温状態に放置したときの素子の信頼性が高い、そのうえ、難燃性においても従来例と同等の評価が得られており耐湿性。

成形性にも問題はない。したがって、これを封止樹脂に用いた半導体装置は、極めて信頼性の高いものとなる。 50

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-245947

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月13日

H 01 L 23/30  
C 08 G 59/18NKU  
NLB  
NJS  
CAM  
CAMR-6835-5F  
A-6609-4J  
B-6609-4J  
6609-4JC 08 K 59/62  
3/12  
5/49  
C 08 L 63/00

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置

⑮ 特 願 昭62-80642

⑯ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑰ 発 明 者 中 尾 稔 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内⑰ 発 明 者 北 村 富 士 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内⑰ 発 明 者 鈴 木 秀 人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内

⑰ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑰ 代 理 人 弁 理 士 西 藤 征 彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記の(A)～(D)成分を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

(A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 第三ホスフィン系化合物。

(D) 原子価3～5の遷移金属の含水酸化物。

(2) 原子価3～5の遷移金属が、Sb、Bi、ZrまたはAlである特許請求の範囲第1項記載の半導体装置。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、高温雰囲気中においても優れた信頼性を保持する半導体装置に関するものである。

(従来の技術)

トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は

、一般にエポキシ樹脂組成物を用いて封止され半導体装置化されている。上記エポキシ樹脂は、その電気特性、耐湿性、接着性等が良好であることから、半導体装置の封止に用いられており良好な成績を収めている。しかしながら、近年、自動車等の、多くの屋外使用機器においても半導体装置が大量に使用されるにしたがつて、今まで以上の耐熱性、特に従来では問題にならなかった高温での保存信頼性が、多くの半導体装置に要求されるようになってきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このような耐熱性の向上のためには、従来から、封止に用いるエポキシ樹脂の難燃性を高めることによつて行つている。すなわち、臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンとを組み合わせることでエポキシ樹脂組成物中に配合することにより、エポキシ樹脂組成物硬化体の難燃性を高め、それによつて封止樹脂の耐熱性の向上を図っている。上記臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンとの組み合わせは、難燃性の点では良好な結果を示す。ところが、

## 特開昭63-245947(2)

高温における保存安定性の点では問題が生じる。すなわち、高温状態においては、臭素化エポキシ樹脂の熱分解により臭化水素が発生し、この臭化水素が半導体素子の金線とアルミパッドの接合部とに反応して合金の生成を促し、これによつて電気抵抗値の増加を招き、導通不良をもたらす。このように、従来の半導体装置では、経燃性の点においては問題はないが、高温状態における放置、特に長期間の放置では信頼性の点に問題がある。

この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高温雰囲気中に長期間放置しても優れた信頼性を保持する半導体装置の提供をその目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、この発明の半導体装置は、下記の(A)～(D)成分を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止するという構成をとる。

(A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

ルノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等、従来より用いられている各種のエポキシ樹脂があげられる。これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし併用してもよい。

上記エポキシ樹脂の中でも好適なエポキシ樹脂としては、エポキシ当量170～300のノボラック型エポキシ樹脂であり、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等があげられる。これらのエポキシ樹脂における塩素イオンの含有量は10ppm以下、加水分解性塩素の含有量は0.1重量%（以下「%」と略す）以下に設定することが好ましい。塩素の含有量が上記の範囲を外れると、腐食による素子の不良が発生しやすくなる傾向がみられるからである。なお、ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂は、前述のように熱分解によりハロゲン化水素を発生するために好ましくない。

上記B成分のフェノール樹脂は、上記エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであり、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が好適に用いられる。これらのフェノール樹脂は、軟化点が50～110℃、水酸基当量が70～150であることが好ましい。

(C) 第三ホスフィン系化合物。

(D) 原子価3～5の遷移金属の含水酸化物。

すなわち、本発明者らは、高温雰囲気中に長期間放置しても優れた信頼性を保持する半導体装置を得るために一連の研究を重ねた結果、第三ホスフィン系化合物である有機リン化合物と、特定の原子価を有する遷移金属の含水酸化物とを組み合わせると、樹脂に経燃性を付与させると同時に、高温雰囲気中に長期間放置しても、従来の経燃化剤のような臭化水素の発生による合金生成が生じず、高温放置における優れた信頼性が得られるようになることを見だしこの発明に到達した。

この発明の半導体装置は、エポキシ樹脂(A成分)と、フェノール樹脂(B成分)と、第三ホスフィン系化合物(C成分)と、原子価3～5の遷移金属の含水酸化物(D成分)とを用いて得られるものであつて、通常、粉末状もしくはそれを打錠したタブレット状になつている。

上記エポキシ樹脂組成物のA成分となるエポキシ樹脂は、特に制限するものではなく、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が好適に用いられる。これらのフェノール樹脂は、軟化点が50～110℃、水酸基当量が70～150であることが好ましい。

上記フェノール樹脂とエポキシ樹脂との相互の使用割合は、エポキシ樹脂のエポキシ当量との関係から適宜に選択されるが、エポキシ基に対するフェノール性水酸基の当量比が0.5～1.5の範囲内になるよう設定することが好ましい。当量比が上記の範囲を外れると、得られるエポキシ樹脂組成物硬化体の耐熱性が低下する傾向がみられるからである。

上記フェノール樹脂とエポキシ樹脂との相互の使用割合は、エポキシ樹脂のエポキシ当量との関係から適宜に選択されるが、エポキシ基に対するフェノール性水酸基の当量比が0.5～1.5の範囲内になるよう設定することが好ましい。当量比が上記の範囲を外れると、得られるエポキシ樹脂組成物硬化体の耐熱性が低下する傾向がみられるからである。

上記C成分の第三ホスフィン系化合物は、下記の一般式(I)または(II)で示される有機リン化合物である。



上記式(I)、(II)において、R、R'は一価のアルキル基、ハロゲン化アルキル基

## 特開昭63-245947(3)

フェニル基、ハロゲン化フェニル基等の官能基であり、相互に同じであつても異なつていてもよい。

このような第三ホスフィン系化合物は特に制限するものではなく、上記一般式(I)または(II)で表される市販の有機ホスフィン化合物または有機ホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキサイド等があげられる。これらの有機リン化合物は単独で用いてもよいし併用してもよい。このようなC成分の配合量は、エポキシ樹脂組成物の樹脂成分中において、C成分が0.5~10%の範囲内になるよう設定することが好ましい。すなわち、配合量が0.5%を下回ると、得られるエポキシ樹脂組成物の可燃性が低下する傾向がみられ、逆に、10%を上回ると、耐湿性が低下する傾向がみられるからである。

また、上記A~C成分とともに用いられるD成

分は、原子価3~5の遷移金属の含水酸化物である。原子価3~5の遷移金属としては、Sb、Bi、Zn、Al等があげられる。そして、このような遷移金属の含水酸化物の代表例としては、含水五酸化アンチモン、含水酸化ジルコン、含水酸化ビスマス、含水酸化アルミニウムがあげられる。これらの酸化物は、単独で用いてもよいし併用しても差し支えない。このようなD成分の配合量は、エポキシ樹脂組成物の樹脂成分中において、D成分が1~10%の範囲内に入るように設定することが好ましい。すなわち、配合量が1%を下回る場合には、エポキシ樹脂組成物の可燃性が低下する傾向がみられ、逆に10%を上回ると、耐湿性の低下現象がみられるからである。

この発明に用いられるエポキシ樹脂組成物には、上記A~D成分以外にも、必要に応じて従来より用いられているその他の添加剤が含まれる。

上記その他の添加剤としては、例えば、硬化促進剤、離型剤、着色剤、充填剤、シランカップリング剤等があげられる。

上記硬化促進剤としては、従来から用いられている各種の硬化促進剤が用いられ、単独あるいは併合して用いられる。この種の硬化促進剤としては、下記の三級アミン、四級アンモニウム塩、イミダゾール類等が好適な例としてあげられる。

## 三級アミン

トリエタノールアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ジメチルピペラジン、ジアザビスクロウンデセン、トリスジメチルアミノメチルフェノール

## 四級アンモニウム塩

トデシルトリメチルアンモニウムアイオダイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラブチルアンモニウムクロライド

## イミダゾール類

2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール

この外にも、上記の有機リン化合物の一部を硬化促進剤として用いてもよい。

上記離型剤としては、従来公知のステアリン酸、パルチミン酸等の長鎖のカルボン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の長鎖カルボン酸の金属塩、カルナバワックス、モンタンワックス等のワックス類を用いることができる。

上記充填剤としては特に制限するものではなく、一般に用いられている石英ガラス、タルク、シリカ、アルミナ等の粉末が適宜に使用される。充填剤の配合量は樹脂成分の総量に対し重量比で1.5~4倍程度が好ましい。4倍以上のときは樹脂の流動性が悪く、1.5倍以下のときは樹脂の成形性が悪くなる。

この発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、上記A~D成分ならびに上記その他の添加剤を適宜配合して、この混合物をミキシングローラ等の混練機にかけ加熱状態で混練して溶融混合し、これを室温に冷却したのち公知の手段により粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程により目的とするエポキシ樹脂を得ることがで

## 特開昭63-245947(4)

きる。このエポキシ樹脂組成物は、高温放置時においてハロゲン化水素ガスを殆ど発生せず、半導体素子に対する影響が極めて少ない。

このようなエポキシ樹脂組成物を用いての半導体素子の封止は特に制限するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知のモールド方法により行うことができる。

このようにして得られる半導体装置は、上記エポキシ樹脂組成物の熱分解により発生するハロゲン化水素ガスが極めて少ないために、高温放置時における耐熱信頼性が高い。

## 〔発明の効果〕

以上のように、この発明の半導体装置は、第三ホスフィン系化合物(C成分)と、原子価3〜5の遷移金属の含水酸化物(D成分)とを含む特殊なエポキシ樹脂組成物を用いて封止されており、その封止樹脂が上記C成分およびD成分の作用によつて難燃性に富んでいるだけでなく、高温雰囲気中に長期間放置しても従来の難燃化剤のようにハロゲン化水素ガスを殆ど発生しないため、高温

放置時における優れた信頼性を有している。したがつて、自動車等の多くの屋外使用機器のように、高温雰囲気中に長時間さらされるような用途にも好適に使用することができるようになる。

つぎに、実施例について従来例と併せて説明する。

## 〔実施例1〜10〕

エポキシ樹脂として後記の第1表に示すクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(実施例1〜5)およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂(実施例6〜10)を準備すると同時に、フェノール樹脂として後記の第1表に示すフェノールノボラック樹脂(実施例1〜5)およびクレゾールノボラック樹脂(実施例6〜10)を準備した。また、第三ホスフィン系化合物としてポリフェニルホスフィンオキサイドおよびメチルジフェニルホスフィンを準備し、さらに含水金属酸化物として含水五酸化アンチモンおよび含水酸化ジルコンを準備した。また、硬化促進剤としては2-メチルイミダゾールを、充填剤としてはシリカ粉末を、そ

の他の添加剤としてはステアリン酸(離型剤)、カーボンブラック(着色剤)、シランカップリング剤を準備した。

つぎに、上記の原料を後記の第1表に示すような割合で配合し、ミキシングロール機に掛けて混練したのち冷却粉碎し、目的とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を得た。

## 〔従来例〕

上記実施例で用いた原料のほか、従来からエポキシ樹脂の難燃化剤として用いられている臭素化エポキシ樹脂(エポキシ当量285の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂)と、難燃助剤として用いられている無水酸化アンチモンを用い、第1表の原料配合に従い実施例と同様な工程を経てエポキシ樹脂組成物を製造した。

(以下余白)

特開昭63-245947(5)

第 1 表

(重量部)

材料名		実 施 例										従来例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
エポキシ樹脂		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	180
	エポキシ当量	195	195	195	195	195	185	185	185	185	185	195
	軟化点 (℃)	65	65	65	65	65	79	79	79	79	79	65
フェノール樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	水酸基当量	105	105	105	105	105	125	125	125	125	125	106
	軟化点 (℃)	83	83	83	83	83	91	91	91	91	91	83
臭素化エポキシ樹脂		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
シリカ粉末		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
2-メチルイミダゾール		1	1	1	—	—	—	1	1	1	1	1
ステアリン酸		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
カーボンブラック		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
シランカップリング剤		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
有機リン化合物	トリフェニルホスフィンオキサイド	15	—	20	—	10	20	1	50	20	20	—
	メチルジフェニルホスフィン	—	20	—	20	10	—	—	—	—	—	—
金属酸化物	含水五酸化アンチモン	20	—	—	20	20	10	20	20	1	50	—
	含水酸化ジルコン	—	15	15	—	—	10	—	—	—	—	—
	無水酸化アンチモン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20

上記のようにして得られた粉末状エポキシ樹脂  
組成物の硬化物特性を調べ第2表に示した。

(以下余白)

## 特開昭63-245947(6)

第 2 表

		実 施 例										従 来 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
成 形 性	スパイラルフロー (mm)	110	110	105	105	110	105	130	80	120	90	110
	ゲルタイム (sec)	25	25	23	23	25	23	30	20	29	21	25
	金型割れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	バリ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
一 般 物 性 質	熱膨張係数 (1/℃)	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$
	ガラス転移温度 (℃)	160	160	160	162	162	162	150	168	157	165	159
	曲げ弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1410	1410	1410	1410	1400	1400	1300	1500	1380	1450	1400
	曲げ強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	12.5	12.5	12.6	12.6	12.5	12.5	12.3	13.0	12.3	12.9	12.5
	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	100℃	$2.2 \times 10^{13}$	$2.3 \times 10^{13}$	$2.3 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{13}$	$2.3 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{13}$
		150℃	$5.0 \times 10^{13}$	$5.0 \times 10^{13}$	$5.2 \times 10^{13}$	$5.0 \times 10^{13}$	$4.9 \times 10^{13}$	$5.0 \times 10^{13}$	$3.5 \times 10^{13}$	$5.1 \times 10^{13}$	$3.0 \times 10^{13}$	$5.0 \times 10^{13}$
		200℃	$2.0 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{13}$	$0.8 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$
	不良素子 数 (%)	175℃×500h後	0	0	0	0	0	0	2	1	2	0
		200℃×500h後	1	2	2	1	0	1	5	3	5	2
	200℃×500h後の発生 ハロゲン化水素量 (mg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
耐 熱 性	UL-94 1/8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	UL-94 1/16	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○

なお、上記第2表において、スパイラルフローはBMMI-66、ゲルタイムはJIS-K-5966に準拠して測定した。熱膨張係数、ガラス転移温度はTMA（理学電機社製）にて測定した。曲げ弾性率、曲げ強度はテンシロン万能試験機（東洋ボールドウィン社製）で測定した。体積抵抗率はJIS-K-6911に準拠して測定した。また、高温状態における素子不良の測定は、半導体素子を樹脂封止して半導体装置を組み立て、全量20個を高温にさらし、導通不良になる個数を求めて評価した。さらに、樹脂組成物より発生するハロゲン化水素の量の測定は、サンプル1gを高温状態にて保存し発生した気体をガスクロマトグラフィーにて測定することにより行つた。難燃性は、UL-94に準拠して測定し、1/8インチ（1/20mm）および1/16インチ（1/40mm）の試料について評価した。

第2表の結果から、実施例品は難燃剤にハロゲン化樹脂を用いていないためハロゲン化水素の発生が殆どなく、このため高温状態に放置したとき

の素子の信頼性が高い。そのうえ、難燃性においても従来例と同等の評価が得られており耐湿性、成形性にも問題はない。したがって、これを封止樹脂に用いた半導体装置は、極めて信頼性の高いものとなる。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征

